



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN
18 a 22 de outubro de 2015

EFEITO DA ARGILA MODIFICADA COM POLIANILINA EM UMA TINTA EM PÓ BASE EPÓXI

Suellen Fernandes¹, Assis R. D. Beux¹ (IC), Natanael Relosi¹ (M), Alessandra F. Baldissera², Lisete C. Scienza², Ademir J. Zattera¹, Carlos A. Ferreira², Diego Piazza^{1,2*} (D)

1 – Universidade de Caxias do Sul – UCS, Caxias do Sul – RS, diego_piazza@yahoo.com.br

2 – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre - RS

Resumo: A fim de obter melhorias e o aprimoramento da aplicação dos nanocompósitos na indústria de tinta em pó, a incorporação de argilas montmorilonita, modificadas com polianilina, propõe o avanço de uma nova tecnologia. Este trabalho apresenta um estudo quanto à influência da adição de duas concentrações (2 % e 4 % (p/p)) de nanopartículas de argila montmorilonita (MMT), modificada com polianilina (PaniNa e Pani30B), nas propriedades estruturais e térmicas das tintas em pó base resina epóxi. Os nanocompósitos com teores de 2 e 4 % de PaniNa e Pani30B (p/p) foram processados e obtidos no estado fundido em extrusora dupla-rosca co-rotante. As análises térmicas demonstraram que a incorporação de PANiNa e Pani30B resultou no aumento da temperatura de máxima degradação para as amostras, na forma de pó, apresentando também uma redução da reatividade do sistema (ΔH). As análises morfológicas de difração de raios-X (DRX) indicaram a presença de estruturas com comportamento de um microcompósito.

Palavras-chave: *montmorilonita, nanocompósitos, polianilina, tinta em pó, tinta nanoestruturada.*

Effect of pani-modified montmorillonite on an epoxy-based powder coating

Abstract: In order to improve the nanocomposites application in the powder coating industries, the incorporation of montmorillonite clays, modified with polyaniline, proposes the advancement of a new technology. This paper will present show the montmorillonite clay nanoparticles (MMT), modified by polyaniline (PaniNa and Pani30B) influence when added in two concentration (2% and 4% (p/p)) in the structural and thermal epoxy powder coating properties. The nanocomposites with 2% and 4% of PaniNa and Pani30B (p/p) were obtained and processed in the molten state in co-rotating twin-screw extruder. The thermal analysis showed that the PaniNa and Pani30B incorporation results in an increase of the maximum temperature degradation for the samples before baking, showing also provides a system reactivity reduction (ΔH). The morphological analysis of X-ray diffraction (XRD) shows the presence of structures with microcomposite behavior, with no PaniNa and PANi30B dispersion in epoxy matrix.

Keywords: *montmorillonite, nanocomposites, polyaniline, powder coating, nanostructured coating.*

Introdução

Revestimentos orgânicos vêm sendo empregados na proteção à corrosão de superfícies metálicas há um longo tempo. Eles têm sido utilizados como método de proteção à corrosão devido a sua facilidade de aplicação e custos razoáveis. Embora sejam sistemas eficientes, sabe-se que sua resistência é limitada, podendo apresentar defeitos pontuais originando propícios para a corrosão. Por estas limitações, vários aditivos passaram a ser incorporados na formulação da tinta para diminuir a permeabilidade da película protetora. Isto torna a área de tintas, juntamente com a de nanomateriais, um campo para o desenvolvimento de um novo segmento: tintas nanoestruturadas [1-3].

Segundo Saarivirta et al. [4] as partículas de argila em revestimentos epóxis podem melhorar tanto as propriedades mecânicas e de proteção à corrosão devido à elevada razão de aspecto das nanopartículas e do aumento da integridade do revestimento.

Recentemente, muita atenção tem sido dada para a síntese de polímeros condutores nanoestruturados, por suas aplicações e propriedades únicas. Entre os polímeros condutores nanoestruturados, a polianilina têm chamado muita atenção para as suas aplicações em dispositivos,

sensores e atuadores e também como compósitos condutores. Isso, devido as suas características, como baixo custo, facilidade de preparação, estabilidade e reação reversível ácido/base [5].

Nanoestruturas de polianilina, incluindo nanofios, nanobastões, nanotubos e nanofibras, mostraram desempenhos superiores em relação a outras formas de polímero. Entre suas vantagens encontram-se a melhora a dispersibilidade nas matrizes de hospedagem, devido a grande área interfacial entre nanoestruturas PANi e o seu meio circundante. Nos últimos anos, tem sido investigada a possibilidade da polianilina ser utilizada como revestimentos de enchimentos como argila, sílica, silicatos, negro de carbono, polimetacrilato de metilo [5].

O presente trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades de um revestimento nanoestruturado base epóxi com a adição de duas concentrações (2 % e 4 % (p/p)) de nanopartículas de argila montmorilonita (MMT), modificada com polianilina (PaniNa e Pani30B). Os revestimentos foram avaliados por DRX, DSC e TGA.

Experimental

Materiais.

Para obter a tinta em pó foi utilizado: resina epóxi do bisfenol-A, Araldite GT 70004ES, fornecida pela empresa Hunstman; agente de cura 1-o-tolibiguanida, Casamid 710 OILED (PR9990), fornecido pela Thomas Swan & Co. Ltd.; agente alastrante, Resiflow PV-60, fornecido pela Estron Chemical Inc., benzoina, fornecido pela Daquim; e montmorilonitas (Cloisite® Na⁺ e Cloisite® 30B da Southern Clay Products) modificadas com polianilina (PAniNa e PAni30B).

Obtenção da tinta em pó poliéster contendo a argila S-MMT

A formulação usada foi a de um verniz comercial em pó base epóxi simbolizado por TE/0. A mesma formulação contendo 2 e 4 % de PAniNa, simbolizado por TE/2/PAniNa e TE/4/PAniNa, respectivamente, e contendo 2 e 4 % de PAni30B, simbolizado por TE/2/PAni30B e TE/4/PAni30B, respectivamente

As argilas modificadas foram secas em estufa por 8 horas a 60 °C antes de ser incorporada aos outros componentes da tinta em pó. Os componentes foram misturados manualmente e posteriormente processados em uma extrusora dupla-rosca co-rotante (MH Equipamentos Ltda, modelo MH-COR LAB, L/D 32, diâmetro da rosca de 20 mm) com uma velocidade de 200 rpm e temperatura de processamento de 90 °C. O produto resultante da extrusão foi manualmente nivelado e granulado na forma de *chips*. Os *chips* foram moídos em um moedor de facas Cadence e peneirados em peneira 200 mesh (abertura de 75 µm).

Caracterização

As tintas em pó epóxi foram caracterizadas pelas análises de difração de raios-X (DRX) em um difratômetro Simadzu-XRD 6000, usando cobre como fonte geradora de raios-X, ângulo de difração de 2θ e uma varredura de 1 a 12°. A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada no equipamento Shimadzu TGA-50 a uma taxa de 10 °C min⁻¹, de 25 a 500 °C com uma vazão de nitrogênio (N₂) de 50 mL min⁻¹ e de 500 a 800 °C em atmosfera de ar sintético. A calorimetria diferencial exploratória (DSC) foi realizada em um equipamento Shimadzu DSC-60 com variação de temperatura de 25 a 250 °C, com taxa de 10 °C min⁻¹ e vazão de 50 mL min⁻¹ de N₂.

Resultados e Discussão

Os resultados das análises por difração de raio X, realizados nas amostras de tinta em pó, na forma de pó, estão representadas nos difratogramas das Figuras 1 e 2, e os valores do espaçamento basal constam na Tabela 1, calculados de acordo com a lei de *Bragg*. Os espectros exibem picos distintos e com intensidades diferentes, ambos associados ao espaçamento basal “d₀₀₁”.

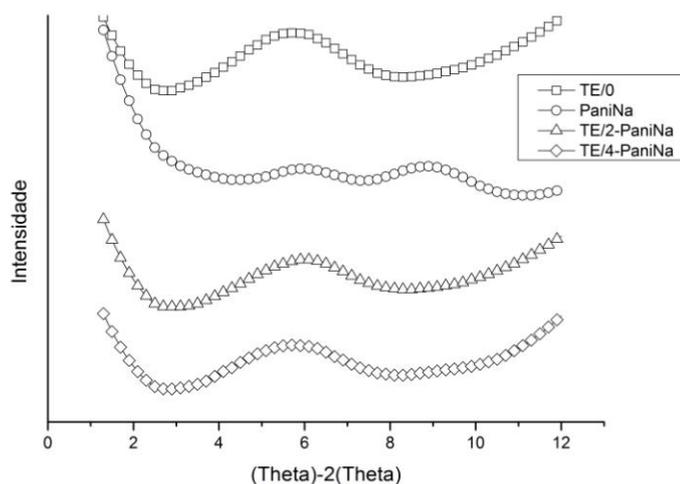


Figura 1 – Sobreposição dos difratogramas de raios-X da composição tinta em pó base epóxi, PANiNa e tintas em pó base epóxi com diferentes teores de PANiNa, antes da cura

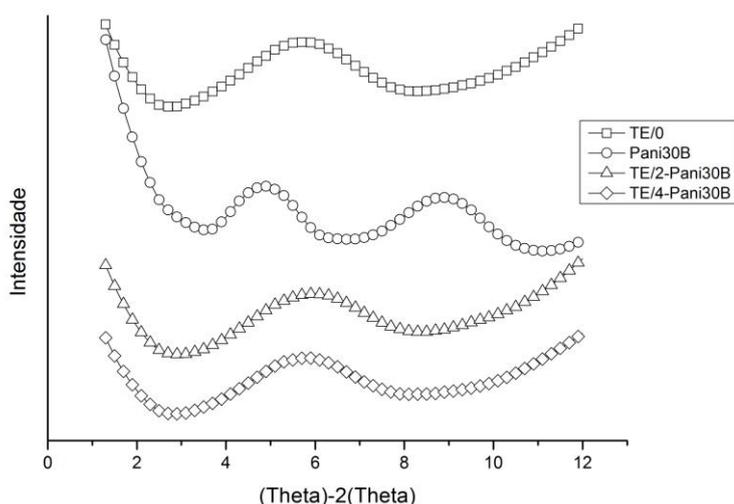


Figura 2 – Sobreposição dos difratogramas de raios-X da composição tinta em pó base epóxi, PANi30B e tintas em pó base epóxi com diferentes teores de PANi30B, antes da cura.

Tabela 1 - Valores do espaçamento basal “d001” calculados pela lei de Bragg para as amostras de tinta, antes da cura, com adição de diferentes teores de MMT-PAni.

Amostra	2 θ (°)	Distância d ₀₀₁ (nm)
TE/0	-	-
PAniNa (pó)	6,20	1,42
TE/2/PAniNa (pó)	5,90	1,50
TE/4/PAniNa (pó)	6,05	1,46
PAni30B (pó)	4,85	1,82
TE/2/PAni30B (pó)	6,00	1,42
TE/4/PAni30B (pó)	5,90	1,49

De acordo com os resultados apresentados nos difratogramas das Fig. 1 e Fig. 2 e da Tabela 1, verifica-se que para ambas as amostras de TE/PAniNa e TE/PAni30B, em diferentes concentrações, não houve a intercalação da resina epóxi no espaço interlamelar da argila, devido ao fato de não ocorrer uma alteração significativa no espaçamento basal “ d_{001} ”, das amostras de MMT-PAni. Indicando a formação de um material com a estrutura de um microcompósito, e não de um nanocompósito como era esperado inicialmente.

O comportamento térmico das tintas em pó base epóxi, na forma de pó, contendo diferentes teores de PAniNa e PAni30B, foram avaliados pela análise de TGA, e os resultados constam na Tabela 2.

Tabela 2 – Temperaturas de perda de massa das tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores de PAniNa e PAni30B

Amostra	T_{início} degradação térmica (°C)	T_{máx} (°C)
TE/0	311,6	426,9
TE/2/PAniNa	311,1	426,4
TE/4/PAniNa	315,3	435,1
TE/2/PAni30B	326,7	429,1
TE/4/PAni30B	317,5	434,7

Ao serem avaliadas a T_{inicial} e T_{máx} de degradação térmica, verifica-se um ligeiro aumento das temperaturas, com a incorporação de PAniNa e PAni30B na tinta em pó base epóxi. Tal comportamento não foi observado para a amostra TE/2-PAniNa

Para as amostras de TE/4/PAniNa em relação a TE/0, observa-se que a T_{máx} apresentou um aumento de 8,7 °C. Para a amostra TE/2/PAni30B em relação a TE/0, houve um aumento de 2,2 °C e para a amostra da tinta em pó TE/4/PAni30B resultou num aumento de aproximadamente 7,8 °C. Estes resultados demonstram um aumento significativo na estabilidade térmica da tinta base em estudo. De acordo com Ollier et al., [6], a baixa concentração de argila ao ser incorporada em uma matriz polimérica não interfere significativa na estabilidade térmica do material.

Os resultados da análise de calorimetria exploratória diferencial das tintas em pó base epóxi, na forma de pó, contendo diferentes teores de PAniNa e PAni30B estão apresentados na Tabela 3, contendo os valores da temperatura de fusão da tinta (T_m) e temperatura de reticulação (T_{reticulação}).

Tabela 3 – Temperaturas de fusão e de reticulação e ΔH de reação, das tintas em pó base epóxi antes da cura, com adição de diferentes teores de PAniNa e PAni30B

Amostra	T_m (°C)	T_{reticulação} (°C)	ΔH (J·g⁻¹)
TE/0	61,4	164,6	134,5
TE/2/PAniNa (pó)	71,1	172,4	70,5
TE/4/PAniNa (pó)	70,6	177,8	47,6
TE/2/PAni30B (pó)	72,0	172,64	66,3
TE/4/PAni30B (pó)	70,6	174,8	44,7

O revestimento TE/0 apresentou ΔH de $134,5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. A incorporação de 2 % (p/p) de PANiNa e PANi30B resultou na redução do calor de reação para $70,5$ e $66,3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. Para as amostras de tinta em pó base epóxi com a incorporação de 4 % (p/p) de PANiNa e PANi30B resultou na redução do calor de reação para $47,6$ e $44,7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente, indicando que o aumento do teor de PANiNa e PANi30B resultou em uma maior redução do calor de reação.

Resultados similares foi obtido por Chieruzzi et al., [7], no qual constatou, a diminuição do calor de reação dos nanocompósitos em relação à resina pura atribuindo este fato à intercalação da resina nas camadas da argila, que impediu a reticulação, diminuindo a reatividade do sistema. Para Piazza et al., [8], o aumento da concentração de OMMT nas formulações da tinta em pó, resultou em uma diminuição do calor de reação (ΔH de reação) e maiores temperaturas de reticulação ($T_{\text{reticulação}}$), diminuindo a reatividade das tintas.

A combinação destes fenômenos pode ser responsável pela redução observada nos ΔH dos revestimentos contendo PANiNa e PANi30B.

Conclusões

A fim de determinar a influência de duas concentrações (2 e 4 % (p/p)) de nanopartículas de argila MMT, modificada com polianilina (PaniNa e Pani30B), incorporadas em tinta em pó base epóxi, conclui-se que: (a) a incorporação de nanopartículas de PANiNa e PANi30B, aplicados a tinta em pó, obteve-se a formação de um material com a estrutura de um microcompósito, conforme observado nos difratogramas nas análises de DRX; (b) as análises térmicas de TGA, apresentaram um aumento das temperaturas T_{inicial} e $T_{\text{máx}}$, com a incorporação de PANiNa e PANi30B, resultando em um aumento significativo na estabilidade térmica da tinta, exceto para a amostra TE/2-PaniNa; e (c) na análise térmica de DSC, obteve-se, com o aumento da concentração de PANiNa e Pani30B, um aumento da temperatura de máxima degradação, apresentando também uma redução da reatividade do sistema (ΔH de reação) na formulações da tinta em pó.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade de Caxias do Sul e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo apoio deste estudo e a empresa Pulverit do Brasil pelo fornecimento de material.

Referências Bibliográficas

1. P.T. Bertuoli; V.P. Frizzo; D. Piazza; L.C. Scienza; A.J. Zattera *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, v. 11, n. 2, p. 180-186, 2014.
2. J. Jang; E.K. Kim *Journal of Applied Polymer Science*, v.71, p.585-593, 1999.
3. J.-M. Yeh; K.-C. Chang *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.14, p.275-291, 2008.
4. E.H. Saarivirta; G.V. Vaganov; V.E. Yudin; J. Vuorinen *Progressin Organic Coatings*, v. 76, p. 757-767, 2013.
5. U.M. Casado; M.I. Aranguren; N.E. Marcovich *Ultrasonics Sonochemistry*, v.21, p.1641-1642, 2014.
6. R. Ollier; E. Rodriguez; V. Alvarez *Composites: Part A*, v. 48, p. 137-143, 2013.
7. M. Chieruzzi; A. Miliozzi; J.M. Kenny *Composites: Part A*, v. 45, p. 44-48, 2013.
8. D. Piazza; N. P. Lorandi; C. I. Pasqual; L. C. Scienza; A. J. Zattera *Mater. Sci. Eng., A*, 2011, 528, 6769.